



TITLE:

# 固体高分解能NMR Magic Angle Spinning 法の高度化( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

松永, 達弥

---

CITATION:

松永, 達弥. 固体高分解能NMR Magic Angle Spinning 法の高度化. 京都大学, 2017, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2017-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20550>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

( 続紙 1 )

京都大学	博 士 ( 理 学 )	氏名	松 永 達 弥
論文題目	固体高分解能 NMR Magic Angle Spinning 法の高度化		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文で申請者は、固体 NMR における高分解能化手法である Magic Angle Spinning (MAS) 法の高度化の研究を行った。MAS は、静磁場 <math>B_0</math> からマジック角 (<math>54.74^\circ</math>) 傾けた回転軸周りに粉末試料を高速回転 (数 kHz<math>\sim</math>100 kHz 以上) することで、化学シフト異方性 (CSA) などのスピン相互作用の異方性を平均化し、その等方平均値のみで決まる高分解能な固体スペクトルを得る方法である。申請者は MAS の更なる高度化を目指し、試料回転軸角の精密調整手法と閉鎖系測定での固体高分解能 NMR 測定を行うための手法を研究した。具体的には、前者に対しては電氣的に回転軸角を精密調整できる X0 シムコイルの開発 (第 2 章)、後者に対しては超音波モーターを使った Magic Angle Turning (MAT) 実験用プローブの開発 (第 4 章) と、それを用いた高分解能固体 NMR 測定に必要な MAT パルスシーケンスの改良 (第 3 章) を行った。また MAS 測定の新たな適用として部分重水素化された有機伝導体 (EDO-TTF-<math>d_2</math>)<math>_2</math>PF<math>_6</math> の重水素 MAS NMR 測定を行い、EDO-TTF 分子の電気/磁氣的基底状態についての新たな知見を得た結果については第 5 章に記述した。</p> <p>試料回転軸の精密調整手法として、従来の機械的な遊びがあるために精密調整には適しないギアを用いる方法ではなくて、NMR の磁場をそれに垂直な磁場を試料周りに追加したコイル (X0 シムコイルと命名した) で発生することで傾ける手法を提案し、電磁気学的な計算によりコイル形状の最適化を行い、実際に、7T の磁場を 1A の電流で <math>0.01^\circ</math> 傾けることの出来る X0 シムコイルを作成することが出来た。このコイルのローレンツ力による変形や電流による発熱を防ぐことの出来る保持具なども作成し、実際の NMR 測定において、<math>0.001^\circ</math> 以下の精密な角度調整が出来ることを示した。この精度は現在 NMR 測定で求められている一番高い精度 (例えば、STMAS 測定における <math>0.001^\circ</math> 以下) に合致している。</p> <p>閉鎖系測定での固体高分解能 NMR 測定を行うための手法として、申請者は、従来の MAS では圧縮空気を用いて回転を行うために、低温・高圧・真空などの環境に用いることが難しいと考え、圧縮空気を用いない超音波モーターを用いた MAS 法の開発を目指した。そこで NMR に用いることの出来る超音波モーターを岡山大と共同研究し、それを用いた <math>^1\text{H}</math>-<math>^{13}\text{C}</math> の二重共鳴 NMR プローブを作成し、グリシン粉末の <math>^{13}\text{C}</math> 固体高分解能測定に成功した。この測定では、超音波モーターの回転速度 (数 10Hz) が従来の MAS に必要な数 kHz に比べて極端に遅いために、MAT 法を適用して行われた。申請者はその過程で従来の MAT 法の欠点を改善する方法 (Double Acquisition MAT (DAMAT)) 法を考案し、実際にその優秀性を示した。</p>			

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

固体試料の核磁気共鳴分光法 (NMR) の信号は原子核の周りの電子状態を反映した化学シフト相互作用や、原子間距離や共有結合角に依存した双極子相互作用など、原子レベルの構造情報を含む相互作用を反映するために、長距離秩序を持たないアモルファスな試料や粉末試料における局所構造研究法として貴重であり、実際に、広く使われている。しかしながら、粉末試料では、これらの相互作用がNMRに用いる外部磁場との相対配向に依存する部分 (異方性部分) を含むために、そのNMRスペクトルは、各々の信号がいわゆる粉末スペクトルを示し分離が難しくなってしまう。申請者の研究対象であるMagic angle spinning (MAS) 法は、この相互作用の異方性による線形の広がりを消去する手法で、固体高分解能NMRに必須な方法となっている。このMAS法には2つの主要なパラメータがあり、一つは、試料の回転軸と磁場のなす角 (回転軸角) と回転速度である。前者は、理論的なマジック角 ( $\theta = \arccos(1/3)^{1/2} \sim 54.7^\circ$ ) に一致させる必要があるが、従来の機械的なギア機構を用いた角度調節法では、ギアの遊びやシャフトのねじれなどにより、精密な調整は困難であった。申請者の開発した電氣的な角度調整法は、磁場を傾けるという独創的な発想に基づき、それを具体化し実際に実現したユニークな機構であり、角度の再現性が良く、 $0.001^\circ$  以下の精密な角度調整を可能にするものであり、今後、固体高分解能NMR測定の実現に寄与するものと考えられる。

また、申請者は、従来のMASでは回転に用いられる圧縮空気のために低温・高圧・真空といった重要な環境におけるMASを用いた固体高分解能NMRが行えないことに着目し、圧縮空気を用いない、かつ、NMRで用いられる強い磁場中で試料を回転させる方法として圧電素子の伸縮を用いる超音波モーターに着目した。申請者は、岡山大の超音波モーターの研究グループと共同でMASに用いることの出来るモーターを開発・製作し、実際に超音波モーターを用いた $^{13}\text{C}$ の固体高分解能NMR測定を実現した。また、この測定には、Magic angle turning (MAT) 法というパルス系列が使われるが、申請者は、その不要な回転サイドバンドが生じてしまうという欠点を克服する手法 (Double acquisition MAT法) を考案し、実際にその高い有用性を示している。

本論文で示された高度化されたMAS法は、今後の広い応用が期待される方法であり、また、その基礎になった発想は独創的なものであると認められる。研究の内容は学位論文として十分なものであり、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものとして認める。また、平成29年3月3日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日：                      年                      月                      日以降